

# 改良型 9Cr-1Mo 合金鋼麻田散鐵相變態研究

## Martensitic Transformation in a Modified 9Cr-1Mo Steel

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-044

執行期間：90/08/01~91/07/31

主持人：楊哲人 台灣大學材料所教授

一、中文摘要 (關鍵詞：改良型 9Cr-1Mo 合金鋼、Ms 溫度、連續冷卻、自動回火麻田散鐵、K-S 方位關係、N-W 方位關係、殘留沃斯田鐵薄膜)

本研究利用膨脹儀、穿透式電子顯微鏡術及電子能量損失分析及能量過濾技術來研究改良型 9Cr-1Mo 合金鋼之連續冷卻相變態行爲。實驗結果顯示方位關係接近的麻田散鐵板條會結合成較厚的平板，除此之外，麻田散鐵相變態起始溫度(Ms)會隨著冷卻速率的增加而降低。本研究推論較慢的冷卻速率會導致基地上碳化物的形成，使得基地內碳含量降低，因此會使得 Ms 溫度下降。在殘留沃斯田鐵的分析上顯示出麻田散鐵與殘留沃斯田鐵間有 Kurdjumov-Sachs 方位關係或 Nishiyama-Wasserman 方位關係。另外，在場發射鎗穿透式電鏡的觀察下可看到兩種不同形態的殘留沃斯田鐵(即雙晶薄膜及富差排薄膜)。本實驗亦研究及比較基地、殘留沃斯田鐵、碳化物中的碳含量，結果證實在殘留沃斯田鐵及碳化物中的碳含量較高。

英文摘要 (Keywords: modified 9Cr-1Mo steel, Ms temperature, continuous cooling, auto-tempered martensite, K-S OR, N-W OR, retained austenite film.)

The continuous cooling transformation of a modified 9Cr-1Mo steel has been studied using dilatometry, transmission electron microscopy and electron energy loss spectrometry with energy-filter techniques. The result shows that the martensitic laths with nearly the same orientation relationship could coalesce into a thick plate. In addition, the Ms temperature was found to decrease with increasing cooling rate.

It has been suggested that the lower cooling rate would lead to the formation of carbides in matrix and results in the lower Ms temperature. The study of retained austenite film shows Kurdjumov-Sachs or Nishiyama-Wasserman orientation relationship (K-S or N-W OR) existed between the martensite and retained austenite film. Two types of morphology of retained austenite (i.e. twinning film and dislocated film) were also found, and the detailed investigation by FEG-TEM has been done. Furthermore, the carbon concentrations in matrix, retained austenite film and carbide have been studied; the evidence shows that the carbon rich region are in retained austenite film and in carbide.

### 二、計劃緣由與目的

改良型 9Cr-1Mo 合金鋼是較新的結構用合金，它原先之用途是作為核能反應之蒸氣產生器材料、其也廣泛的運用在發電廠的管線並且長期使用於約 600°C 的溫度。<sup>1,2</sup> 如此長時間高溫下的使用，最需要了解初始組織對於回火麻田鐵顯微組織的影響。

在 AISI 410 不銹鋼(Fe-12.8Cr-0.12C wt%)及 17-4 不銹鋼的研究結果中均顯示出 Ms 溫度會隨著冷卻速率增加而降低。另一方面，也可發現有大量的殘留沃斯田鐵夾存於麻田散鐵間，這些麻田散鐵傾向有相同的方位關係；相對來說，在顯微組織中也可以發現微雙晶(micro-twinning)的存在，此時鄰接的麻田散鐵間有著雙晶的方位關係。同樣是含有高鉻的鋼材，因此是否改良型 9Cr-1Mo 合金鋼也同樣存在這些顯微組織及受到冷卻速率的影響是值得探討的問題。

因此，本研究主要探討改良型 9Cr-1Mo 合金鋼在不同連續冷卻下的麻田散鐵相變態行爲。冷卻速率對麻田散鐵相變態的影響及對 Ms 溫度的影響在本實驗中作討論。另一個實驗目的乃利用場發射鎗穿透式電子顯微鏡來研究殘留沃斯田鐵及微雙晶的顯微組織。

### 三、研究方法

本研究使用的材料爲 ASTM SA 387 改良型 9Cr-1Mo 合金鋼板，厚度爲 8.3 mm，其化學組成如表一所示，在作膨脹儀之前先對試片作 1200°C 三天的均質化處理。而後加工試片使之成爲直徑 3mm 及長 6mm 的試棒，在熱膨脹儀內作 1050°C 十分鐘的固溶化處理後，再分別以 0.5-100°C/s 的冷卻速率冷卻至室溫(如圖一所示)。

光學顯微鏡試片的腐蝕使用 5 ml 硝酸，5 ml 鹽酸，1 g 過氧乙酸及 200 ml 乙醇 (95%) 溶液。穿透式電子顯微鏡試片之準備乃使用精密切割機切至 0.25mm 厚，而後使用砂紙磨至 0.05mm，電解拋光使用雙噴射電解拋光機並使用 5%過氧乙酸，25 %甘油及 70 % 乙醇溶液在室溫下、40 V 的條件下進行。電子顯微鏡使用 JEOL 100CX 穿透式電鏡、JEOL JEM-2000EX 掃描穿透式電鏡及 Philips Tecnai F30 場發射鎗穿透式電鏡。

### 四、結果與討論

均質化後的光學顯微鏡照片(圖二(a))中可看出兩個不同的區域，即灰色及白色區域，由穿透式電鏡照片(圖二(b))可發現因麻田散鐵結合在一起所形成的自動回火麻田散鐵，此相當於金相中白色的區域。因爲改良型 9Cr-1Mo 合金鋼在經過空冷相變態的 Ms 溫度範圍大約在 350-450°C，因此自動回火麻田散鐵爲微結構中主要的相；相反的，一般的麻田散鐵由於尺寸小於 1 μm，所以在金相中呈現灰色的區域。圖三顯示出許多方位關係相近的麻田散鐵結合成一個較厚的平板，因而形成自動回火麻田散鐵。另一方面，圖四顯示出兩束未結合在一起的自動回火麻田散鐵  $\alpha_1$  及  $\alpha_2$ 。而這兩束麻田散鐵有底下之方位關係：

$$\begin{aligned} [111]_{\alpha_1} // [100]_{\alpha_2} \\ (011)_{\alpha_1} // (011)_{\alpha_2} \end{aligned}$$

這個方位關係可藉由圖四(f)-(h)來解釋，圖四(g)爲一沿著  $[11\bar{1}]_{\alpha_1}$  及  $[\bar{1}10]_{\alpha_2}$  軸向的 Kurdjumov-Sachs (K-S) 方位關係，圖四(h)爲一沿著  $[100]_{\alpha_1}$  及  $[\bar{1}10]_{\alpha_2}$  軸向的 Nishiyama-Wassermann (N-W) 方位關係，從圖四(f)爲圖(g)及(h)的疊加，此圖可證實從同一母相沃斯田鐵  $\gamma$  以 K-S 方位關係生成  $\alpha_1$  並以 N-W 方位關係生成  $\alpha_2$ 。因此  $\alpha_1$  及  $\alpha_2$  形成了高角度的特殊方位關係。

改良型 9Cr-1Mo 合金鋼的連續冷卻相變態(CCT)曲線只有單一 C 曲線，沒有變韌鐵反應可以被偵測到，但是 Ms 溫度並不是一個常數，它會隨著碳及氮量的增加而降低。圖五爲沃斯田鐵化在 1050°C 十分鐘後進行 0.5-100°C/s 冷卻之熱膨脹曲線，由圖中可知冷卻速率愈快，Ms 溫度愈低。爲了了解爲何 Ms 溫度會隨冷速變化，圖六爲不同冷卻速率下的金相組織圖，再配合上圖七分別爲冷速 0.5, 40 及 100°C/s 的穿透式電鏡照片，由圖中可知自動回火麻田散鐵的量隨冷卻速率增加而降低，並且麻田散鐵板條也較連續。

沃斯田鐵通常會在銲後熱處理的過程中分解成雪明碳鐵(Fe<sub>3</sub>C)及肥粒鐵( $\alpha$ )，此時會使得韌性下降，在本研究中亦發現，當冷卻速率變慢時(如 0.5°C/s，圖八)，雖還未作銲後熱處理，也可發現 Fe<sub>3</sub>C 的存在。因此必須要注意，在作改良型 9Cr-1Mo 合金鋼初始組織熱處理時，冷卻速率不宜慢。

### 五、結論

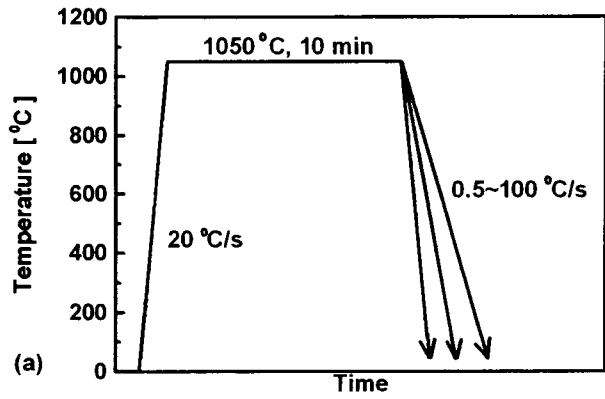
自動回火麻田鐵的形成可能原因爲方位關係相近的麻田散鐵板條結合而成，若方位關係相異則不會結合成自動回火麻田散鐵。此外，冷卻速率增加時，自動回火麻田散鐵的量會減少，且 Ms 溫度會降低。Ms 溫度的變化應與基地中的碳含量有關，當冷速愈慢則析出之碳化物愈多，則基地中的碳量相對變少，因而 Ms 溫度較高。

### 六、文獻

- 1 J. R. Davis et al., "Metals Handbook", Tenth Edition, ASM International, USA, Vol. 1 (1990), pp. 617-652.
- 2 H. K. D. H. Bhadeshia, "Bainite in Steels", The Institute of Materials, London (1992), pp. 329-346.

表一 改良型 9Cr-1Mo 合金鋼的化學組成 (wt%)

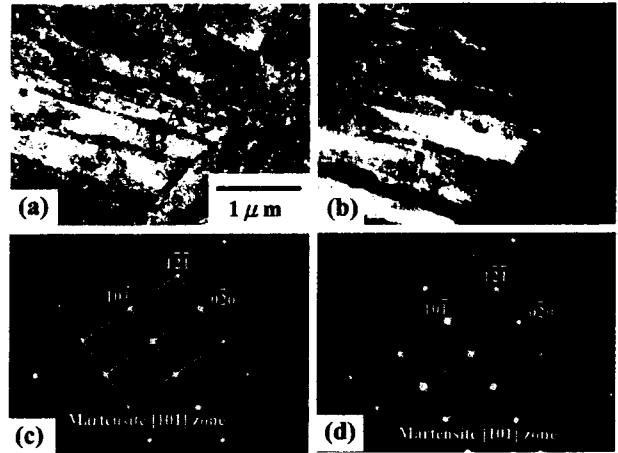
Fe	C	Cr	Mo	Mn	V	Nb	Si	P	S
Bal.	0.053	8.83	0.95	0.35	0.2	0.076	0.22	0.008	0.003



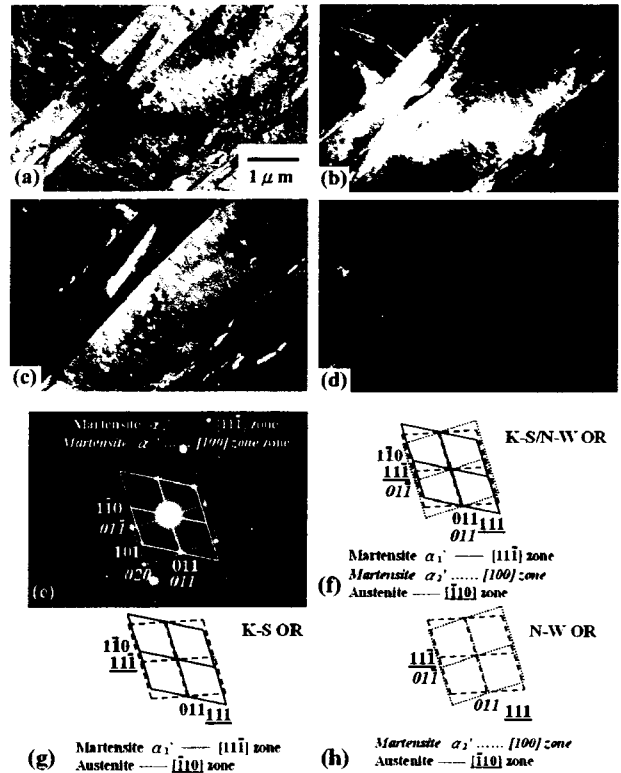
圖一、膨脹儀上執行連續冷卻實驗的示意圖。



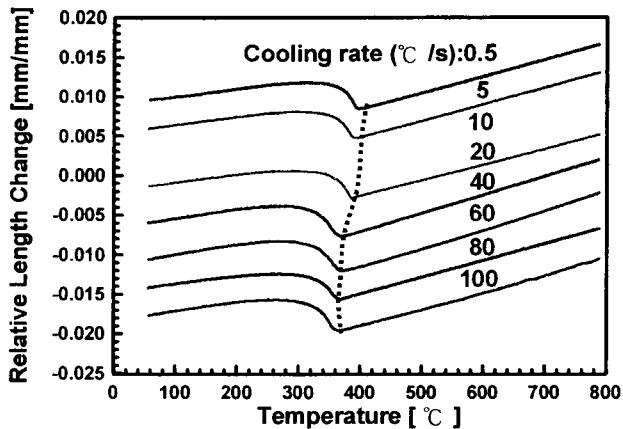
圖二、均質化在 1200°C 三天後所得之均質化 (a)金相照片及 (b) 穿透式電鏡照片。



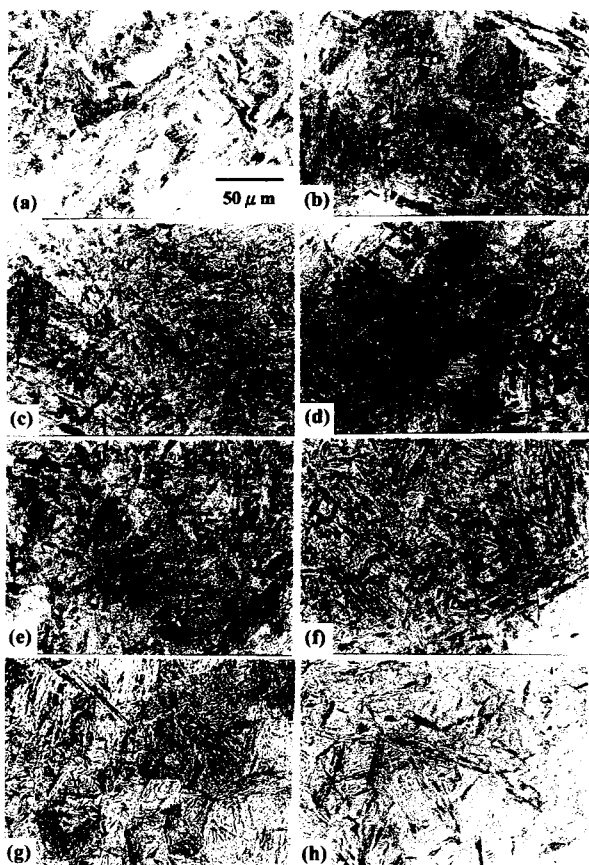
圖三、均質化後的穿透式電鏡照片 (a)自動回火麻田散鐵末端的明視野像; (b) (101) 面的暗視野像; (c)位置 A 的繞射圖樣; (d)位置 B 的繞射圖樣。



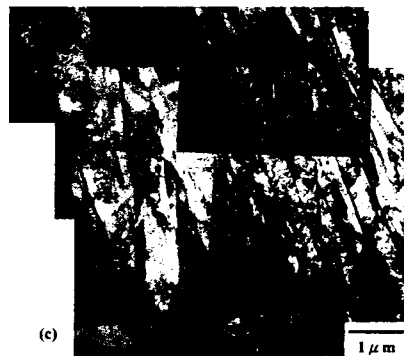
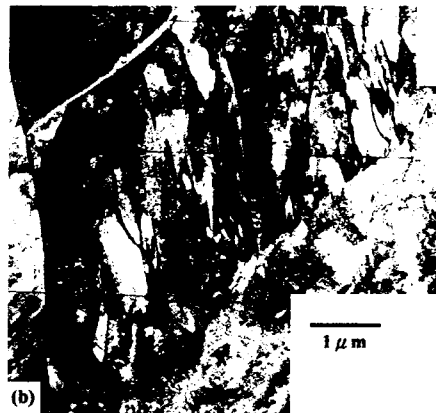
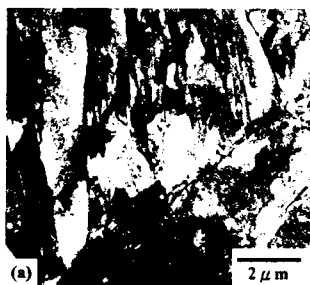
圖四、均質化後的穿透式電鏡照片 (a)自動回火麻田散鐵明視野像; (b)麻田散鐵(011)面的暗視野相; (c)  $\alpha_1'$  (101) 面的暗視野像; (d)  $\alpha_2'$  (011) 面的暗視野像; (e)相對應的繞射圖樣; (f)典型的 K-S 及 N-W 方位關係之繞射圖樣; (g)K-S 方位關係; (h)N-W 方位關係。



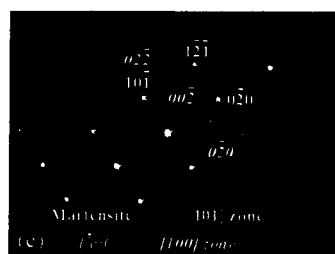
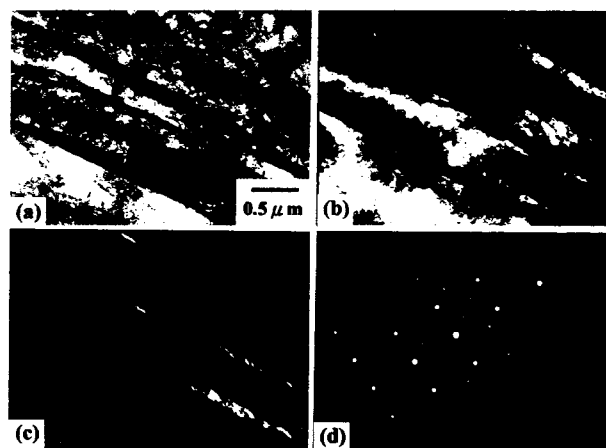
圖五、1050°C 固溶化處理後十分鐘隨即以 0.5-100°C/s 冷卻之熱膨脹曲線。



圖六、1050°C 固溶化處理後十分鐘隨即以 0.5-100°C/s 冷卻之金相組織：(a)0.5°C/s, (b)5°C/s, (c)10°C/s, (d)20°C/s, (e)40°C/s, (f)60°C/s, (g)80°C/s, (h)100°C/s。



圖七、1050°C 固溶化處理後十分鐘隨即以 0.5-100°C/s 冷卻之穿透式電鏡組織：(a) 0.5°C/s; (b) 40°C/s; (c) 100°C/s。



圖八、1050°C 固溶化處理後十分鐘隨即以 0.5°C/s 冷卻之穿透式電鏡組織：(a)麻田散鐵明視野像；(b)麻田散鐵(020)面之暗視野像；(c)雪明碳鐵(002)面之暗視野像(d)相對應的繞射圖樣；(e) 繞射圖樣(d)的解析。